



2 1/4Cr-1Mo耐熱鋼の改良に関する研究

著者	田野崎 和夫
号	81
発行年	1969
URL	http://hdl.handle.net/10097/11036

氏 名 (本籍)	田 野 崎 和 夫 (岩手県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 8 1 号
学位授与年月日	昭和 4 4 年 5 月 7 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和 2 5 年 3 月 東北大学工学部金属工学科卒業
学位論文題目	$2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 耐熱鋼の改良に関する研究 究
	(主査)
審 査 委 員	教 授 今井勇之進 教 授 森岡 進 教 授 小林 卓郎 教 授 須藤 一

論 文 内 容 要 旨

1 緒 論

最近の火力発電所は一途に高温・高圧・高能率化の道をたどり、蒸気状態はついに臨界圧力 $22.5.5\text{ at}$ を突破し、いわゆる超臨界圧プラントの実現をみるに致った。この進歩発展の蔭には耐熱材料の進歩が大きな役割を果たしていることは既に知られている通りであり、火力発電所の経済性は一にかゝって材料にあるといっても過言ではない。

火力発電用ボイラは $500^{\circ}\sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度で使用されるので、このための材料としては低合金鋼或は、いわゆるステンレス鋼が考えられる。現在ボイラに使用されているフェライト系低合金鋼の使用限界は蒸気条件 $130\text{ at}/565^{\circ}\text{C}$ であり、これ以上ではオーステナイト系材料を使用しなければならない。熱効率の点では蒸気温度を 600°C 以上に上昇させることが好ましいが、そ

のためにはオーステナイト系材料を用いなければならず、著しく機器の価格を増加するので経済的に時期尚早であるとの意見が強い。したがって一般にフェライト系耐熱鋼で実績の多い565℃付近の温度で、温度上昇が頭打ちの格好になっている。将来565℃以上の温度に対して十分な強度を有し、しかも経済性のあるフェライト系耐熱鋼が開発されれば、火力発電所の経済性は次の段階に突入し、飛躍的な発展をとげるものと考えられる。特にNiを輸入に依存している我が国においてはフェライト系耐熱鋼の使用範囲の拡大開発を行なうことは極めて重要な課題である。

本研究は現用のフェライト系耐熱鋼のうちで、最高級材料の一つである。 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼よりも高温強度が大で、経済的なフェライト系低合金耐熱鋼を開発することを目的に行なったものである。低合金耐熱鋼の高温強度の改善に対しては、分散強度とフェライト基地の強化の両面から検討する必要がある。特にボイラ管のように高温で長時間使用するものは、析出物の粗大化を防ぐことが非常に重要で、析出物を安定化する合金元素を加えることが必要である。しかし、従来 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼それ自身の諸性質については数多くの研究が行なわれているが、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の耐熱材料としての諸特性に及ぼす諸元素の影響についての研究は非常に少なく、結城氏らが、クリープおよびクリープ破断強度に及ぼす微量Alの影響について試験し、またHopkinらが $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼のクリープ強度と組織に及ぼすSnの影響について調べている程度で、一連の系統的研究は行なわれていない。

したがって、まず $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の熱処理特性、高温の機械的性質、クリープ破断強度および耐酸化性に及ぼす炭化物形成元素(C, V, W, Ti, Zr, Nb, Ta, B)および炭化物を形成し難く、主として基地に固溶する元素(Mn, Ni, Co, Si, Al)の影響を明らかにし、併せてこれら鋼の性質を金属組織学的に検討した。次いでその結果から、特にクリープ破断強度の改善に有効な元素Ta, V, Ti, CoおよびNbを複合添加した鋼についてクリープ破断強度と耐酸化性を検討して、600℃における10万時間のクリープ破断強度が現用材 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の約2.6倍という飛躍的な値を示す新鋼種を見出した。

2 本研究の結果

2.1 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の諸特性に及ぼす諸元素の影響

$2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の熱処理特性、高温の機械的性質、クリープ破断強度などの諸特性に及ぼす諸元素の影響を明らかにした。主な結果は次の通りである。

- (1) 変態点を上昇させる元素はSi, Al, Ti, Nb, V, Ta, Zr およびWであり、Siは1.5%, Alは1.0%, Tiは0.8%, Nbは0.5%, Vは1.1%を越えると変態点が消失する。影響の小さい元素はCo およびBであり、変態点を低下させる元素C, Mn およびNiで

ある。

- (2) 焼入性を増加させる元素はC, Mn, Niであり, 焼入性を減少させる元素はCoとAlである。BとWは焼入性をわずかに増加させる。炭化物形成態の大きいTi, Nb, V, Ta, Zrは微量添加で焼入性をわずかに増加させ, Siは1.0%付近まで焼入性を増加させるが, いずれも添加量が増すと焼入性を著しく減少させる。
- (3) 600℃の高温硬さを上昇させる元素はNi, Co, VおよびSiであり, Vは0.5%, Siは1.0%付近で最大値を示す。Cはほとんど影響がなく, W, Ti, Zr, Nb, Ta, B, MnおよびAlは高温硬さを低下させる。
- (4) 600℃の高温引張強さを上昇させる元素はC, V, W, Nb, Ni, CoおよびSiであり, Vは0.5%, Wは0.7%, Nbは0.5%, Siは1.0%付近で高温引張強さに最大値を示す。BとZrはほとんど効果がなく, 高温引張強さを低下させる元素はTa, Mn, Alである。Tiは約0.15%の添加で上昇させるが, 0.5%以上で低下させる。
- (5) 600℃の衝撃値を上昇させる元素はZr, Nb, Ta, Mn, V, W, Ti, Si, Alであるが, Vは0.4%, Wは0.7%, Tiは0.5%, Siは1.0%, Alは0.2%付近で最大値を示す。またほとんど影響のない元素はBとCoであり, 衝撃値を低下させる元素はCとNiである。
- (6) 600℃における1000時間のクリープ破断強度に及ぼす添加元素の影響をみると, 炭化物形成元素の場合には熱処理状態によってかなり異なる。空冷後焼戻しにおいてクリープ破断強度の改善に有効な元素はVであり, Ti約0.15%, Nb約1.1%の添加も有効である。W, Zr, TaおよびBはほとんど効果がなく, Cは量が多すぎるとクリープ破断強度が劣化する。これに対し, 炉冷の場合にクリープ破断強度の改善に有効な元素はC, V, Ta, Wであり, Vは0.3%, Wは0.5%付近で最大値を示す。Ti, Zr, NbおよびBの添加は効果が認められない。一方, 炭化物を形成し難く, 主として基地に固溶する元素は熱処理状態によってあまり差がなく, クリープ破断強度の改善に有効な元素はCoであり, 劣化させる元素はMn, Ni, SiおよびAlであるが, Alによる劣化は比較的少ない。

2.2 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の10万時間のクリープ破断強度に及ぼす諸元素の影響

ボイラ鋼管材の設計に際して問題となるのは10万時間のクリープ破断強度である。したがって, $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の550°, 575°および600℃における10万時間のクリープ破断強度に及ぼす諸元素の影響をLarson-Miller法によるMaster破断曲線から求めた。その結果, クリープ破断強度の改善に有効な元素はV, W, Ti, Nb, TaおよびCoであり, 影響の小さい元素はZr, B, Alで, クリープ破断強度を低下させる元素はMn, NiおよびSiである。

ことが知られた。またクリープ破断強度を増す添加元素の最適値および600℃における10万時間のクリープ破断強度の最大値は、Ta 0.70% (7.0 Kg/mm²)、V 0.53% (5.9 Kg/mm²)、Ti 0.14% (5.5 Kg/mm²)、Co 2.12% (5.2 Kg/mm²)、Nb 0.10% (5.1 Kg/mm²)およびW 1.34% (4.7 Kg/mm²)であることが明らかになった。

次に電子顕微鏡組織の観察ならびに電解抽出残渣のX線回析および化学分析による炭化物の同定を行なって、その強化機構を検討した。その結果、V、Ti、Nb およびTaは熱処理状態において、それぞれV₄C₃、TiC、NbC およびTaCを微細に析出して分散強化作用を呈するばかりでなく、さらにクリープ破断試験中にも微細に析出して分散強化作用によってクリープ破断強度を著しく増すが、これに対しWは空冷後焼戻しにおいてはW₂Cを析出するが、クリープ破断試験中に消失して比較的成長し易いM₆Cを析出するためにクリープ破断強度はあまり増さないことが知られた。またCo基地に固溶して炭化物の析出凝集を遅くする作用を示し、クリープ破断試験中に微細なMo₂Cを二次元的に析出させて分散強化作用によってクリープ破断強度を増すことが知られた。

2.3 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の再結晶温度および活性化エネルギーに及ぼす諸元素の影響

高温硬度の測定により $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の再結晶温度に及ぼす諸元素の影響ならびにその活性化エネルギーを求めて、再結晶温度とクリープ破断強度との関係について検討した。その結果、Vのみは再結晶温度を上昇させるが、その他の元素はいずれも低下させ、その低下量はW、Ta、Co、Ni、Mn、Al、Si、Nb、Zrの順に増して、Zrを添加した鋼は純鉄の再結晶温度に近づくことが明らかになり、再結晶軟化の活性化エネルギーはZrおよびNbを単独添加した鋼は純鉄の自己拡散の活性化エネルギーに近く、その他の元素を添加した鋼では約80~87 kcal/molで、それよりやや大きいことが知られた。

また再結晶温度に及ぼす添加元素の影響は主としてI・S効果(侵入型固溶原子C、Nと置換型固溶原子Cr、Mo、Mnなどとの化学的相互作用)の大小によって説明できるばかりでなく、さらにクリープ破断強度に及ぼす添加元素の影響は、I・S効果による基地の強化(再結晶温度に比例)と析出分散強化との合成効果によって評価できることが知られた。

2.4 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の耐酸化性に及ぼす諸元素の影響

$2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の600~700℃における耐酸化性に及ぼす諸元素の影響を検討した。その結果、耐酸化性を増す元素はSi、Al、VおよびTa、耐酸化性を減少する元素はMn、Nb、Zr、BおよびC、また耐酸化性にあまり影響を及ぼさない元素はNi、CoおよびWであることが明らかになった。またTiは0.14%の添加で耐酸化性を減少するが、添加量が増すにしたがって耐酸化性が増し、NbおよびZrは少量添加で耐酸化性を増すが、添加量が多くなると耐酸化性が減少してNbは約0.5%、Zrは約1%で最少値を示すことが知られた。

2.5 新鋼種の開発

以上の諸研究結果を基として、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の高温強度の改善に有効な元素 V, Co, Ti, Nb および Ta を複合添加して、主としてクリープ破断強度と耐酸化性について検討した。その結果、いずれの鋼も現用材に比し、クリープ破断強度と耐酸化性とがともにすぐれ、特に $1.8\sim 2.4\text{Cr}-1\text{Mo}-0.4\text{V}-2\text{Co}-0.12\text{Ti}-0.02\text{Nb}$ (B) 鋼は 600°C における 10 万時間のクリープ破断強度が 11.3Kg/mm^2 で、現用材の約 2.6 倍という飛躍的な値を示し、耐酸化性は現用材と大差がなく、新鋼種として極めて有望なことが明らかになった。

3 総 括

上述の如く、本研究においては $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 耐熱鋼の諸特性に及ぼす諸元素の影響を広範な実験によって明らかにし、併せてこれら鋼の性質を金属組織学的に検討した。次いで、その結果を基にして、特にクリープ破断強度の改善に有効な元素を複合添加した鋼について検討を行なって、高温強度の著しく大なる新しい鋼種を研究開発した。

以 上

審 査 結 果 の 要 旨

火力発電機器は年々大容量，高温高压化し，超臨界圧力プラントの出現にともなって高温強度が大で経済的なフェライト系耐熱鋼の開発が強く要望されている。

著者はボイラー用鋼管として永年独占的に用いられている $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の改良を目指し，この鋼の諸特性，特にクリープ破断強度と耐酸化性に及ぼす諸合金元素の影響を調べ，金属組織学的な検討を加えるとともに，これらの結果を基にして 600°C における 10 万時間のクリープ破断強度が現用材の約 2.6 倍という新鋼種の開発に成功している。

本論文はこれらの研究をとりまとめたもので，全編 7 章よりなっている。

第 1 章は緒論であり，本研究の背景，意義，目的などを明らかにしている。第 2 章は本研究に用いた試料の作成方法ならびに実験方法について記述したものである。

第 3 章では $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の熱処理特性，高温の機械的性質，クリープ破断強度，および耐酸化性におよぼす炭素含有量，および炭化物形成元素 (V , W , Ti , Zr , Nb , Ta , B) 添加の影響を明らかにし，引き続いて第 4 章では，炭化物を形成しがたく主として基地に固溶する元素 (Mn , Ni , Co , Si , Al) の影響を明らかにしている。

第 5 章は本論文の主要部の 1 つであり， $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の $550\sim 600^\circ\text{C}$ における長時間 (10 万時間まで) のクリープ破断強度におよぼす諸元素の影響を調べ，鋼中炭化物の機能を検討した結果について述べたものである。すなわち，炭化物形成元素としては V , Ta , Ti , Nb , W が，また基地固溶元素としては Co がその強度の向上に有効なことを明らかにし，また現用材で重要である M_{23}C_6 型含 Cr 炭化物や M_6C 型含 Mo 炭化物に加えて， V_4C_3 , TiC , NbC および TaC の微細粒による分散強化，ならびに Co による炭化物の析出凝集の遅延が前記合金元素添加による強化の主因であることを確かめている。

第 6 章では以上の基礎研究を基とし，有効合金元素の組合せ効果をねらった種々の鋼種を探索し，新鋼種開発の経緯を述べている。たとえば， $0.15\%\text{C}$, $2.30\%\text{Cr}$, $1.0\%\text{Mo}$, $0.3\%\text{V}$, $1.9\%\text{Co}$, $0.12\%\text{Ti}$, $0.02\%\text{Nb}$, $0.005\%\text{B}$ なる組成の鋼および類似鋼の 600°C における 10 万時間破断強度は， 11.3Kg/mm^2 であり，耐酸化性もまた充分であることを示している。

第 7 章は総括である。

以上要するに本研究は， $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 耐熱鋼の諸特性に及ぼす諸元素の影響をその機械的性質と組織とを照合しつつ系統的に検討し，これらの結果に基づいて，高温強度の著しく大なる新しい鋼種を開発したものであり，その成果は耐熱鋼および金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。